

POLYACETAL RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10259290
Publication date: 1998-09-29
Inventor: MATSUSHIMA MITSUNORI
Applicant: POLYPLASTICS CO
Classification:
- international: C08L59/00; C08K3/38; C08L23/00; C08L33/14;
C08L67/02; C08L75/04; C08L101/06
- european:
Application number: JP19970064496 19970318
Priority number(s): JP19970064496 19970318

Report a data error here

Abstract of JP10259290

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition having a good welding property and capable of making the composition have a low specific gravity and improving an impact resistance, and useful for an electric apparatus by adding a boric acid compound to a mixture of a polyacetal resin with a thermoplastic resin having OH group to increase a compatibility between the resins. **SOLUTION:** This polyacetal resin composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. polyacetal resin (preferably obtained by polymerizing trioxane using a cationic initiator in the presence of a small amount of a compound containing OH group such as water and ethylene glycol, and having ≥ 30 mmol/kg OH content) with (B) 1-100 pt.wt. thermoplastic resin containing OH group (preferably having 210 deg.C melt flow temperature such as a polyurethane-based resin or a polyester-based resin) and (C) 0.001-1 pt.wt. boric acid compound such as a compound of the formula [X, Y, Z are each a group of the formula: OR (R is H or a monovalent organic group), a monovalent organic group, etc.].

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-259290

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 59/00

C 0 8 L 59/00

C 0 8 K 3/38

C 0 8 K 3/38

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

33/14

33/14

67/02

67/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-64496

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番13号

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 3 月18日

(72) 発明者 松島 三典

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂と他の熱可塑性樹脂とから成るポリマーブレンドにおける樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の熱的特性を損なうことなく良好なウエルド特性を示し、かつ低比重化や耐衝撃性の向上などを実現する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、(B) 水酸基を含有する熱可塑性樹脂 1～100 重量部と (C) ホウ酸化合物 0.001～1 重量部とを配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、

(B) 水酸基を含有する熱可塑性樹脂 1～100 重量部、

(C) ホウ酸化合物 0.001～1 重量部

を配合してなるポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】(B) 水酸基を含有する熱可塑性樹脂が、溶融フロー温度が 210℃以下のものである請求項1記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】(B) 水酸基含有熱可塑性樹脂が、熱可塑性ポリウレタン系樹脂(B-1) である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】(B) 水酸基含有熱可塑性樹脂が、熱可塑性ポリエステル系樹脂(B-2) である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】(B) 水酸基含有熱可塑性樹脂が、水酸基変性ポリオレフィン系樹脂(B-3) である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】(B) 水酸基含有熱可塑性樹脂が、水酸基変性ポリアクリル系樹脂(B-4) である請求項1又は2記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】(C) ホウ酸化合物が、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸のアルカリ金属塩及びホウ酸のアルカリ土類金属塩の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1～6の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリアセタール樹脂と他の熱可塑性樹脂とから成るポリマーブレンドにおける樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の熱的特性を損なうことなく良好なウエルド特性を示し、かつ低比重化や耐衝撃性の向上などを実現した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は熱的特性、機械的特性、電気的特性、成形性等において優れた特性を持っており、構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。しかしながら、現在の市場では、構造材料や機構部品材料の軽量化や耐衝撃性の向上を求める傾向が強まっている。ポリアセタール樹脂についても例外でなく、軽量化や耐衝撃強度の向上が求められている。これらの期待に応えるためにはポリアセタール樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法が考えられるが、添加した樹脂とポリアセタール樹脂との親和性が良くないために、単純に熔融混練しただけでは分散不良が起き、成形品にフローマーク等の外観不良や表層剥離が生じたり、両樹脂間の界面結合強度が不十分なために、ポリアセタール樹脂の優れた特性、特にウエルド特

性が損なわれるという欠点がある。このためポリアセタール樹脂と他の熱可塑性樹脂との親和性を改善する試みが検討されているが、いまだ充分な改善には至っていない。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等はかかる点について鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂と水酸基を含有する熱可塑性樹脂との親和性がホウ酸化合物を極微量添加することで改善され、ポリアセタール樹脂の優れた特性を失うことなく、良好なウエルド特性を備え、低比重化や耐衝撃性を向上させることに成功し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は
(A) ポリアセタール樹脂 100重量部に対して
(B) 水酸基を含有する熱可塑性樹脂 1～100 重量部
(C) ホウ酸化合物 0.001～1 重量部
を配合してなるポリアセタール樹脂組成物に関するものである。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成成分について説明する。本発明におけるポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位(-CH₂O-)を主たる繰返し構成単位とする高分子化合物を主成分とする熱可塑性樹脂で、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサン、テトラオキサン等を通常の方法にて単独重合したもの、又はこれらの2種以上から成る共重合体、又は該単量体とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキサシクロブタン、1,3-ジオキソラン等の環状エーテル、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、あるいはある種のビニル化合物等との共重合体が、(A) 成分として使用される。また、該ポリアセタール樹脂はその分子末端の一部がエーテル結合、エステル結合等に変換されていてもよい。更に、該ポリアセタール樹脂の一部または全部が、例えば下記に示すような方法にて製造された水酸基含有量の多いポリアセタール樹脂（以下、富水酸基ポリアセタール樹脂と称する）であればさらに好ましく、かかる場合には本発明の効果はより顕著である。また、この場合においてポリアセタール樹脂中の水酸基含有量が30mmol/kg 以上になれば、特に好ましい結果が得られる。上記富水酸基ポリアセタール樹脂を製造する方法としては、例えば、トリオキサンをBF₃等のカチオン開始剤にて重合を行う際に、水、エチレングリコール、グリセリン、グリシドール等の水酸基を含有する化合物を少量添加する方法等があるが、その製法は特に限定されるものではない。また、その重合度や分岐の有無、ホモポリマーか共重合体か、あるいはランダム、ブロック、グラフト等の共重合タイプを問わない。又、水酸基の結合部位も特に制限するものではない。

【0005】本発明の(B) 成分は、水酸基を含有する熱可塑性樹脂であり、例えば熱可塑性ポリウレタン系樹脂、熱可塑性ポリエステル系樹脂、水酸基変性ポリオレ

フィン系樹脂、水酸基変性ポリアクリル系樹脂等が挙げられる。好ましくは溶融フロー温度が210℃以下の熱可塑性樹脂である。以下、(B)成分として用いられる樹脂について、いくつか例を紹介する。

〔ポリウレタン系樹脂〕(B-1)

熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、主鎖にウレタン結合を有する高分子であり、通常、ポリマー鎖の末端にヒドロキシル基などの反応性官能基を有していたり、主鎖からヒドロキシル基などを含む官能基が懸垂している場合が多い。ポリウレタン系樹脂には、例えば、ポリイソシアネート成分（例えば、脂肪族、脂環族、芳香族ポリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分）とポリオール成分（例えば、脂肪族、脂環族、芳香族ポリオールなどの低分子量ポリオール成分、またはポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオールなど）との反応により生成する熱可塑性ポリウレタンなどが含まれる。ポリウレタンの調製に際しては、鎖伸長剤（例えば、ジオール又はジアミンなど）を用いてもよい。また、ポリウレタン系樹脂には、ポリウレタンエラストマーも含まれる。これらのポリウレタン系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。ポリウレタン系樹脂は、熱可塑性を維持できる範囲に限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、また架橋されていてもよい。これらのポリウレタン系樹脂のうち、ジイソシアネート成分とジオール成分との反応により生成するポリウレタンおよびポリウレタンエラストマーなどが好ましい。ポリウレタンの分子量は特に制限されず、例えば、10,000～1,000,000、好ましくは30,000～700,000、さらに好ましくは50,000～500,000程度の範囲から選択できる。

【0006】ジイソシアネート成分としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートなど）、脂環族ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、芳香族ジイソシアネート（例えば、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなど）などが挙げられる。ジオール成分としては、例えば、 $C_2 \sim 10$ アルキレンジオール、ポリオキシアルキレングリコール〔例えば、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、又はこれらの共重合体のグリコール（例えば、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体など）など〕、ポリエステルジオール（例えば、末端にヒドロキシル基を有するポリエチレンアジペートやポリブチレンアジペートなどの $C_4 \sim 12$ 脂肪族ジカルボン酸と $C_2 \sim 6$ 脂肪族ジオールとの重縮合により生成するポリエステルジオールなど）などが例示できる。

【0007】また、ポリウレタンとして、ポリウレタン

エラストマーを使用することも可能であり、ポリウレタンエラストマーは成形品の耐衝撃性などを大きく改善する上で有用である。ポリウレタンエラストマーは、例えば、前記ジイソシアネート成分と、ポリオキシアルキレングリコール又はポリオキシアルキレングリコール単位を含むポリエステルジオールなどのジオール成分との反応により生成するポリウレタンエラストマーが含まれる。

【0008】〔ポリエステル系樹脂〕(B-2)

熱可塑性ポリエステル系樹脂は、主鎖にエステル結合を有する高分子であり、ポリマー鎖の末端にヒドロキシル基を有していたり、主鎖からヒドロキシル基を含む官能基が懸垂している場合が多い。ポリエステル系樹脂には、例えば、ポリアルキレンテレフタレート（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリ $C_2 \sim 4$ アルキレンテレフタレート）、ポリアルキレンナフタレート（例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリ $C_2 \sim 4$ アルキレンナフタレート）、アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレートを主たる繰返し単位とし、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸の一部が他のジカルボン酸で置換した酸成分またはアルキレングリコールの一部が他のジオールで置換したジオール成分などの共重合成分を含むポリエステル（以下、これらを総称して単にポリエステル系共重合体という）、芳香族ポリエステル（例えば、ビスフェノールAなどの芳香族ジオールと、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸とのエステル化により生成するポリアリレートなど）などが含まれる。ポリエステル系樹脂には、ポリエステルエラストマーや液晶性ポリエステルも含まれる。これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0009】ポリエステル系樹脂は、溶融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、また架橋されていてもよい。これらのポリエステル系樹脂のうち、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート、アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステル系共重合体、およびポリエステルエラストマーなどが好ましい。ポリエステル系樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、10,000～1,000,000、好ましくは30,000～700,000、さらに好ましくは50,000～500,000程度の範囲から選択できる。ポリエステル系樹脂の固有粘度は特に制限されないが、良好な分散状態を得るためには、溶融混練温度においてポリアセタール樹脂の溶融粘度に近い又は重複する溶融粘度となるように、ポリエステル系樹脂の固有粘度を選択するのが望ましい。ポリエステル系樹脂の固有粘度は、例えば、0.3～1.2、好ましくは0.4～0.8程度である。固有粘度は溶媒としてフェノール／テトラクロロエタン混

合溶媒を用い、40℃で測定された値である。

【0010】また、ポリエステル系樹脂としてポリエステル系共重合体を用いることもできる。ポリエステル系共重合体は、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸99～50モル%（好ましくは95～55モル%）およびテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分（例えば、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸）1～50モル%（好ましくは5～45モル%）で構成された酸成分と、ジオール成分との重縮合により得られるコポリエステルである。テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数6～40程度のジカルボン酸、好ましくは炭素数6～14程度のジカルボン酸）、脂環族ジカルボン酸（例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの炭素数8～12程度のジカルボン酸）、芳香族ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などの炭素数8～14程度のジカルボン酸）が挙げられる。また、ジカルボン酸成分としては、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ハイミック酸などの脂環族ジカルボン酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラクロロフタル酸、ヘット酸などのハロゲン含有ジカルボン酸も使用できるとともに、等価な成分としてp-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトンなどのラクトンなどを使用してもよい。テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、熱可塑性を維持できる範囲で、トリメリット酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。好ましいテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分には、アジピン酸、セバシン酸などの炭素数6～14程度（好ましくは炭素数6～12程度）の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸などの炭素数8～12程度の芳香族ジカルボン酸、又はこれらの誘導体（酸無水物若しくは低級アルキルエステルなど）が含まれる。さらに好ましいジカルボン酸成分としては、アジピン酸、イソフタル酸などが挙げられる。ジオール成分としては、炭素数2～12程度のアルキレンジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ア

ロビレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、オクタジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの炭素数2～10程度の脂肪族グリコール）、ポリオキシアルキレングリコール〔アルキレン基の炭素数が2～4程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジ（オキシエチレン）グリコール、ジ（オキシプロピレン）グリコール、ジ（オキシテトラメチレン）グリコール、トリ（オキシエチレン）グリコール、トリ（オキシプロピレン）グリコール、トリ（オキシテトラメチレン）グリコールなど〕、両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルオリゴマーで構成されたジオール、脂環族ジオール（例えば、1,1-シクロヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジメチロール、水素化ビスフェノールAなど）、芳香族ジオール〔例えば、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシプロポキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン、キシレングリコールなど〕が挙げられる。ジオール成分としては、例えば、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなど）付加物などのハロゲン化ジオールも使用できる。さらに、熱可塑性を維持できる範囲で、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオールを併用してもよい。これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましいジオール成分は、炭素数2～6程度の直鎖状アルキレングリコール（エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなど）、繰返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール〔ジエチレングリコールなどのポリ（オキシ直鎖状C₂～₄アルキレン）単位を含むグリコール〕、1,4-シクロヘキサンジメチロールから選ばれた少なくとも一種である。さらに好ましいジオール成分は、①直鎖状C₂～₄アルキレングリコール（特に1,4-ブタンジオール又はエチレングリコール）から選ばれた少なくとも一種のジオール、又は②上記直鎖状C₂～₄アルキレングリコール①の一部がジエチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサンジメチロールから選択された少なくとも一種で置換されたジオールが含まれ、二種以上の直鎖状C₂～₄アルキレングリコールを用いる場合には、1,4-ブタンジオールとエチレングリコールとを組み合わせるジオールを構成してもよい。

【0011】好ましいポリエステル系共重合体には、テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸の一部が、イソフタル酸、アジピン酸から選択された少なくとも一種の他のジカルボン酸で置換された酸成分と、①直鎖状C₂～₄アルキレングリコールから選ばれたジオール

(特に、1,4-ブタンジオール又はエチレングリコール)、若しくは②このジオール①の一部が、エチレングリコール(1,4-ブタンジオールを使用した場合)、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメチロールから選ばれた少なくとも一種で置換されたジオール成分とからなるコポリエステルが含まれる。特に好ましい共重合体は、90~60モル%のテレフタル酸及び/又はナフタレンジカルボン酸と10~40モル%のイソフタル酸とで構成された酸成分と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメチロールから選ばれた少なくとも一種のジオール成分とを共重合したコポリエステルである。

【0012】また、ポリエステルとして、ポリエステルエラストマーを使用することも可能であり、ポリエステルエラストマーは成形品の耐衝撃性などを大きく改善する上で有用である。ポリエステルエラストマーには、ポリエステルブロック共重合体、例えば、低分子量ジオールを含むポリエステル単位で構成されたハードセグメントと、ポリエーテルジオール又は脂肪族ポリエステルジオールを含む(ポリ)エステル単位で構成されたソフトセグメントとを含有するブロック共重合体が含まれる。前記ハードセグメントとソフトセグメントとの割合は、5/95~95/5(重量%)程度の範囲から選択でき、25/75~75/25(重量%)程度である場合が多い。ポリエステルのハードセグメントを形成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス-(4-カルボキシフェニル)メタンなどの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、およびアジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。機械的特性や耐熱性の点から、ジカルボン酸成分の少なくとも50モル%以上(例えば、60~100モル%)は芳香族ジカルボン酸であるのが好ましく、芳香族ジカルボン酸としては、特に、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ハードセグメントを形成するジオール成分としては、炭素数2~12程度の脂肪族ジオール(例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの炭素数2~6程度の脂肪族ジオール)、脂環族ジオール(例えば、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメチロールなど)、芳香族ジオール[例えば、ビス-(p-ヒドロキシ)ジフェニル]、ビス-(p-ヒドロキシジフェニル)メタン、ビス-(p-ヒドロキシジフェニル)プロパンなどのビスフェノールなど]、およびそれらの混合物が使用できる。好ましいジオール成分には炭素数2~8の脂肪族ジオール、特に炭素数2~4程度の脂肪族ジオールが含まれ

る。ハードセグメントは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリ $C_2\sim_4$ アルキレン-テレフタレート単位又は対応するポリ $C_2\sim_4$ アルキレン-イソフタレート単位、ポリブチレンテレフタレート単位などで構成する場合が多い。ポリエステルエラストマーのソフトセグメントを構成するジカルボン酸成分としては前記ハードセグメントを構成する酸成分が使用され、ジオール成分としては、ポリエーテルジオール[特にポリ(オキシアルキレン)グリコール]や脂肪族ポリエステルジオールが好適である。ポリ(オキシアルキレン)グリコールには、例えば、ポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシトリメチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体のグリコール、ポリエチレンオキシド-ポリ(オキシテトラメチレン)ブロック共重合体のグリコールなどが例示される。これらのポリエーテルジオールは、単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。好ましいポリエーテルジオールにはポリ(オキシ直鎖状 $C_2\sim_4$ アルキレン)グリコールが含まれ、特にポリ(オキシテトラメチレン)グリコールを用いる場合が多い。ポリエーテルジオールの数平均分子量は、例えば、約200~6000程度の範囲から選択できる。脂肪族ポリエステルジオールには、前記脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの重縮合により生成する両末端にヒドロキシル基を有するジオール、例えば、 $C_4\sim_{15}$ 脂肪族ジカルボン酸と $C_2\sim_6$ 脂肪族ジオールとの重縮合により生成するポリエステルジオールが含まれる。好ましいポリエステルジオールには $C_4\sim_{12}$ 脂肪族ジカルボン酸と $C_2\sim_4$ 脂肪族ジオールとの重縮合により生成するポリエステルジオールが含まれ、特に両末端にヒドロキシル基を有するポリエチレンアジベート又はポリブチレンアジベートを用いる場合が多い。ポリエステルジオールの数平均分子量は、例えば、約200~6000程度の範囲から選択できる。ソフトセグメントは、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシ直鎖状 $C_2\sim_4$ アルキレン)グリコールと、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレンジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸とのエステルで構成する場合が多い。ポリエステルエラストマーは、慣用の方法で製造できるとともに、市販品として入手することも可能である。好ましいポリエステルエラストマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブテンテレフタレート又はポリエチレンナフタレート単位をハードセグメントとし、分子量200~6000程度のポリオキシエチレングリコール又はポリオキシテトラメチレングリコールとテレフタル酸及び/又はイソフタル酸とのエステルをソフトセグメントとするポリエステルエラストマーである。

【0013】〔水酸基変性ポリオレフィン系樹脂〕(B-

3)

水酸基変性オレフィン系樹脂(B-3)は、ヒドロキシル基を含有する変性ポリオレフィン系樹脂である。変性オレフィン系樹脂(B-3)は、水酸基を適当な部位、例えば、主鎖の末端や側鎖に有していてもよい。グラフト共重合体などのように側鎖に水酸基を有する変性オレフィン系樹脂に比べて、主鎖の末端に反応性基を有する変性オレフィン系樹脂は、ポリアセタールを有効に改質でき、アロイ化により機械的特性、摺動特性などを大きく改善できる。前記反応性基は、対応する単量体の共重合、オレフィン系樹脂の変性(例えば、酸化など)などにより導入することができる。水酸基変性オレフィン系樹脂を構成するオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、4-メチルペンテン-1、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセンなどの α -オレフィンの単独又は共重合体(ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体)、前記 α -オレフィンと共重合性単量体との共重合体(ランダム、ブロック、又はグラフト共重合体)などが例示でき、前記共重合性単量体としては、例えば、共役ジエン成分(ブタジエン、イソプレン、ビベリレンなど)、非共役ジエン成分(1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエンなど)、(メタ)アクリル酸又はそのエステルなどの誘導体(メタクリル酸メチルなど)、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル単量体(スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなど)、ビニルエステル(酢酸ビニルなど)、ビニルエーテル(ビニルメチルエーテルなど)などが例示できる。好ましい水酸基変性オレフィン系樹脂には、水酸基変性ポリエチレン系樹脂(例えば、低密度、中密度又は高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)、水酸基変性ポリプロピレン系樹脂(例えば、アイソタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレンホモポリマー)、プロピレンと α -オレフィン(例えば、エチレン、ブテン、ヘキサンなど)とのランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体など)、水酸基変性ポリ(4-メチルペンテン-1)などが例示できる。前記反応性基を導入するための単量体としては、例えば、ヒドロキシル基を有する単量体(例えば、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなど)が例示できる。水酸基を有する単量体による変性量は、オレフィン系樹脂に対して、0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%程度である。変性オレフィン系樹脂の平均分子量は特に限定されない。

【0014】〔水酸基変性ポリアクリル系樹脂〕(B-4)

水酸基変性ポリアクリル系樹脂(B-4)は、繰返し単位

が(メタ)アクリル酸エステルであり、水酸基を含有するポリ(メタ)アクリル酸エステルの重合体である。また、これらの重合体には、その性質を大幅に損なわない範囲でビニル化合物、ジエン系化合物等のモノマー、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、ブタジエン、塩素化エチレン、スチレン等と共重合させた重合体も含まれる。水酸基を含有する重合体を調製するためには、①これらのモノマーをメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等の水酸基を含有するモノマーと共重合する、②ジエン系化合物モノマーと共重合し得られた重合体の不飽和二重結合をオキシ化、Friedel-Crafts反応を利用したフェノール付加等で変性する、③水酸基を含有する開始剤を用いて重合する、④(メタ)アクリル酸等のカルボン酸を有するモノマーを共重合して得られた重合体の還元によって水酸基を導入する等の方法がある。

【0015】熱可塑性樹脂には、融点が明瞭に現れる樹脂(例えば、結晶性高分子)と融点が明瞭に現れない樹脂(例えば、非晶性高分子など)が存在する。そのため、本明細書では、「熔融温度」とは熱可塑性樹脂の「融点」又は「熔融フロー温度」を意味する。なお、「融点」とは、示差熱走査熱量計(DSC)を用い、JIS K7121に規定する測定法に従って測定したときの融解ピーク温度を意味する。また、「熔融フロー温度」とは、ノズル(内径1mm)を備えたフローテスター(島津製作所(株)製)中にペレットを充填し、荷重500kgを作用させて温度を上昇させたときの流動開始温度を意味する。前記熱可塑性樹脂(B)は、樹脂組成物の混練性、成形性や成形品の特性を改善するため、適当な熔融温度、例えば、100~210℃(例えば、130~210℃)、好ましくは150~200℃、さらに好ましくは190℃以下(例えば、150~190℃程度)の熔融温度を有しているのが望ましい。

【0016】また、(B)熱可塑性樹脂の配合量は、(A)ポリアセタール樹脂100重量部に対し1~100重量部、特に好ましくは5~70重量部である。(B)熱可塑性樹脂が1重量部未満ではポリアセタール樹脂とのアロイ化により期待される特性の発現が十分でなく、100重量部を越えるとポリアセタール樹脂がマトリックスからドメインへ相変化し、ポリアセタール樹脂の持つ優れた特性が失われ、好ましくない。本発明のポリアセタール樹脂組成物に必須成分の一つとして用いられる(C)ホウ素化合物は、下記一般式(I)または(II)で示されるホウ素化合物、またはそれらの縮合体あるいは塩の中から選ばれた無機と有機ホウ素化合物が含まれる。

【0017】

〔化1〕



【００１９】本発明の組成物には、使用目的に応じて無機充填剤を配合することができ、無機充填剤としては、各種の繊維状、粉粒状、板状の充填剤が挙げられる。例えば、繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊

〔ウエルド特性〕ゲートを両端に有し、厚み2mmのウェ

ルド試験片を用い、ASTM D-638に準じて、ウエルド引張強度とウエルド引張伸度を測定した。

〔アイゾット衝撃強度〕ASTM D-256に準拠して、ノッチ付き試験片について、アイゾット衝撃強度を測定した。

〔表層剥離試験〕試験片の表面にセロハンテープを貼り付け、急速に引き剥がした後、成形品表面の剥離状況を目視で観察し、以下の4段階で評価した。

◎：剥離は全くない

○：極僅かに剥離がある

△：少し剥離がある

×：テープを貼着した面積の半分以上が剥離する

また、実施例及び比較例では、下記のポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂を用いた。

〔(B) 熱可塑性樹脂〕

B-1：熱可塑性ポリウレタン（日本ミラクトラン（株）

製、ミラクトランE375MSJP-1）（溶融フロー温度 110℃）

B-2-1：イソフタル酸30モル%を含む酸成分を用いて得られた変性ポリブチレンテレフタレート（溶融フロー温度 160℃、固有粘度 $IV=0.5$ ）

B-2-2：ポリエステルエラストマー（大日本インキ（株）製、グリラックスEL-95-405）（溶融フロー温度 175℃）

B-3：水酸基変性ポリプロピレン（大日本インキ（株）製、ダイナールHB-380）（溶融フロー温度 160℃）

B-4：ヒドロキシエチルメチルアクリレート5モル%を共重合させた水酸基含有ポリメチルメタアクリレート（溶融フロー温度 190℃）

【0024】

【表1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
配合量 (部)	ポリアセタール	100	100	100	100	100	100
	ポリウレタン (B-1)	10	30	70	10	30	70
	オルトホウ酸	0.02	0.03	0.05	—	—	—
物性	ウエルド強度 (MPa)	49.2	31.5	23.1	48.0	26.2	21.0
	ウエルド伸度 (%)	12.5	9.0	16.0	9.9	5.2	12.1
	Izod・W/N (J/m)	105	121	142	81.0	97.7	112.5
	表層剥離	◎	○	○	△	△	△

【0025】

【表2】

		実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
配合量 (部)	ポリアセタール	100	100	100	100	100	100	100	100
	変性ポリブチレンテレフタレート (B-2-1)	30	—	—	—	30	—	—	—
	ポリエステルエラストマー (B-2-2)	—	10	30	50	—	10	30	50
	オルトホウ酸	0.03	0.02	0.03	0.05	—	—	—	—
物性	ウエルド強度 (MPa)	50.1	45.1	35.1	27.0	31.1	31.6	22.5	12.5
	ウエルド伸度 (%)	12.2	11.1	9.9	8.5	5.0	6.4	5.0	2.4
	Izod・W/N (J/m)	45.1	80.6	113	129	37.6	72.0	90.1	104
	表層剥離	○	◎	◎	○	×	△	△	×

【0026】

【表3】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 8	比較例 9	比較例 10
配合量(部)	ポリアセタール	100	100	100	100	100	100
	変性ポリプロピレン(B-3)	10	30	50	10	30	50
	オルトホウ酸	0.02	0.03	0.05	—	—	—
物性	ウエルド強度 (MPa)	58.2	55.0	52.2	55.0	48.9	46.1
	ウエルド伸度 (%)	48.1	45.0	22.1	10.8	9.5	7.1
	Izod・W/N (J/m)	44.2	39.1	30.7	37.7	32.6	25.1
	表層剥離	◎	○	△	×	×	×

【0027】

【表4】

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 11	比較例 12	比較例 13
配合量(部)	ポリアセタール	100	100	100	100	100	100
	変性PMMA(B-4)	10	30	50	10	30	50
	オルトホウ酸	0.02	0.03	0.05	—	—	—
物性	ウエルド強度 (MPa)	57.1	56.0	54.2	31.1	30.0	29.1
	ウエルド伸度 (%)	9.0	6.2	4.0	3.6	2.2	1.4
	Izod (W/N) (J/m)	42.1	29.2	20.6	41.0	28.9	19.7
	表層剥離	◎	○	△	△	×	×

【0028】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂に水酸基を含有する熱可塑性樹脂とホウ酸化合物を

配合したことにより、ポリアセタール樹脂の熱的特性を損なうことなく、ウエルド特性、耐衝撃性を改善されている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08L 75/04
101/06

識別記号

F.I
C08L 75/04
101/06